

論文審査の要旨および学識確認結果

報告番号	甲 第 号	氏 名	近藤 晃
論文審査担当者：	主査	慶應義塾大学教授	博士(工学) 垣内 史敏
	副査	慶應義塾大学教授	理学博士 千田 憲孝
		慶應義塾大学教授	博士(工学) 高尾 賢一
		慶應義塾大学教授	博士(理学) 末永 聖武
		学習院大学教授	博士(理学) 草間 博之
<p>(論文審査の要旨)</p> <p>学士(理学)、修士(理学) 近藤晃君提出の学位請求論文は、「多様なルテニウムホスフィン触媒を用いた不活性結合の選択的切断を経る炭素-炭素結合形成反応に関する研究」と題し、序論、本論3章、結論、および実験項より構成されている。</p> <p>芳香族炭素-水素や炭素-酸素、炭素-窒素結合等は、通常不活性なため有機合成反応の官能基としての利用が困難視されていた。しかしながら、ヘテロ原子の遷移金属への配位を利用するキレーション補助により効率的に切断され、その位置で新たな結合生成を触媒的に行えることが示されてから広く有機合成反応に利用されている。著者は本論文において、様々なルテニウムホスフィン触媒を用いた芳香族化合物の不活性結合切断を経る炭素-炭素結合形成反応に関する新手法の開発やこれら触媒系の反応機構に関する研究、生物活性化合物の合成への展開について述べている。</p> <p>序論では、遷移金属触媒を用いた不活性結合の選択的切断を経る官能基化が、通常では困難な分子変換を可能とし、多段階合成の短工程化や原子効率の向上を可能にできることから強力な有機合成手法に成り得ることを述べている。特に、天然有機化合物等に広くみられるフェノール誘導体やアニリン誘導体の芳香族炭素-ヘテロ原子結合切断を経る官能基化に関する研究が近年活発に行われているものの、多段階合成への応用を指向した位置、化学、立体および生成物選択的な分子変換手法の開発に関する研究は未だ少なく、挑戦的な研究課題であることが述べられている。</p> <p>第1章では、$\text{RuH}(\text{OAc})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 錯体とフッ化セシウムを触媒に用い、2つのオルト位に炭素-ヘテロ原子結合をもつアセトフェノン類とアルケニルボロン酸エステルとの反応により、オルト位モノアルケニル化が選択的に進行することを述べている。立体的に小さいアルコキシ基の反応性が高いこと、またより電子豊富な炭素-ヘテロ原子結合の方が、カップリング反応の反応性が高いことを明らかにしている。より電子豊富な結合の反応性が高いことは、通常の酸化的付加の反応性の序列とは逆である。これは炭素-ヘテロ原子結合の切断において、ヘテロ原子が金属中心と相互作用をした後に切断されることを示唆しており、興味深い結果である。また、ベンゾフェノン誘導体の化学選択的な炭素-酸素結合のモノアルケニル化を達成し、Snyder らによるレスベラトロール骨格をもつ天然物合成の共通中間体を簡便に合成できることを述べている。</p> <p>第2章では、電子供与性の高いアルキルホスフィンを有する $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$ とフッ化セシウムおよびスチレンを組み合わせた触媒系を用いることで、オルト位に複数の炭素-酸素結合を有する芳香族ケトンの選択的モノアリール化が達成できることを明らかにしている。中でもトリイソプロピルホスフィンをもつ錯体が、高い触媒活性を示すことを述べている。また、本触媒系は安息香酸エステル類にも適用可能であり、炭素-酸素結合のモノアリール化を利用して天然物 <i>altertenuol</i> の形式合成を達成したことを述べている。</p> <p>第3章では、$\text{RuCl}_2(\text{CO})(p\text{-cymene})$ を前駆体とし、ホスフィン、フッ化セシウムおよびスチレンを組み合わせた触媒系を用いて、多様な0価ルテニウムホスフィン錯体を効率的に系中で発生できる手法の開発について述べている。また、本触媒系を用いることで、炭素-酸素結合のアリール化においてホスフィン配位子によるモノ/ジアリール化の選択性の制御が可能になることを述べている。さらに、アルケン部位を有する光学活性なモノホスフィン配位子を用いて、ビアリール類のアトロプ選択的な合成が行えることについても述べている。</p> <p>以上、本研究では、様々なルテニウムホスフィン触媒を用いた不活性炭素-ヘテロ原子結合切断を経る有機ホウ素化合物とのカップリング反応における選択性の制御や、反応機構における重要な知見を与えている。この知見を多段階合成へ利用することにより、天然有機化合物の合成へと展開した結果も述べている。さらに、多様な0価ルテニウムホスフィン錯体を系中で発生させる手法の開発と光学活性ホスフィン配位子をもつ錯体を用いたビアリール類のアトロプ選択的な合成への展開を図っている。上記の研究成果は、有機化学分野のみならず有機金属化学分野の発展に貢献し、理學上寄与するところが少なくない。</p> <p>よって、本論文の著者は博士(理学)の学位を受ける資格があるものと認める。</p>			
学識確認結果	<p>学位請求論文を中心にして関連学術について上記審査会委員で試問を行い、当該学術に関し広く深い学識を有することを確認した。</p> <p>また、語学(英語)についても十分な学力を有することを確認した。</p>		